

Água produzida de petróleo: determinação multielementar utilizando a técnica ICP OES após digestão por micro-ondas

Jenifer Rigo Almeida* (IC)

Taiane R. Penha (PG)

Eustáquio V. R. de Castro (PQ)

Geisamanda P. Brandão (PQ)

Maria Tereza. W. D. Carneiro (PQ)

***jenifer_rigo@hotmail.com**



Vitória – ES
18 de Setembro de 2014



Sumário



1. Introdução

- 1.1. Origem
- 1.2. Composição
- 1.3. Importância
- 1.4. Determinação de elementos traço

2. Objetivo

3. Parte Experimental

- 3.1. Materiais e Métodos

4. Resultados e Discussão

5. Conclusão

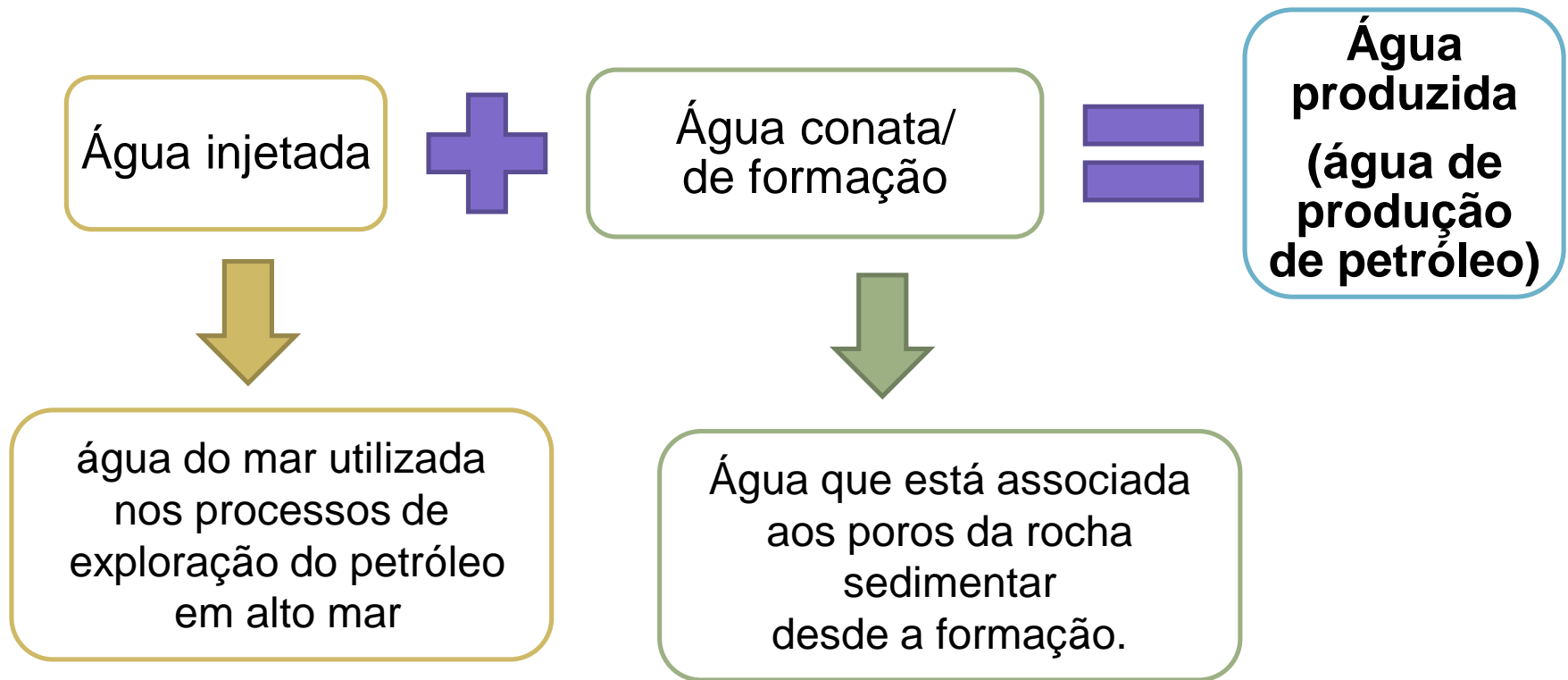
6. Referências Bibliográficas

1. Introdução



1.1. Origem da água produzida (AP):

- **Mistura:**



1. Introdução



1.2. Composição:

- **Característica:** Composição e concentrações extremamente variáveis:
 - Idade e geologia da formação do petróleo e gás.
 - Varia de acordo com a profundidade e lateralmente em um mesmo aquífero.

Orgânica

- **Hidrocarbonetos dissolvidos:**
Ácidos graxos (RCOOH), benzeno, tolueno, HPA, etc.
- **Matéria Orgânica:**
Concentração de Carbono Orgânico Total pode variar de 0,1 a 11.000 mg/L

Inorgânica

- **Metais e outros elementos:**
 - Íons maiores:
Na, Ca, K, Sr, Mg, Ba, Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-
 - Íons menores:
Li, Fe, Zn, Si, B, Mn, Pb, F^- , etc.

Salina

- **Salinidade proveniente de Cloreto de Sódio (NaCl) dissolvido**, com menores contribuições de cálcio, magnésio, e potássio.
- **Campos offshore (marítimos):**
Salinidade maior que a água do mar (cerca de 35‰)

1. Introdução



1.3. Importância

- **Grandes volumes são gerados:**
 - **Principal uso: Processo de recuperação do óleo;**
 - Método convencional:
 - Injeção de fluido → deslocar o óleo para fora dos poros da rocha.
 - **Destinos:**
 - Reinjeção;
 - Descarte como efluente.
 - **Tratamento da água:**
 - Evitar danos ao meio ambiente

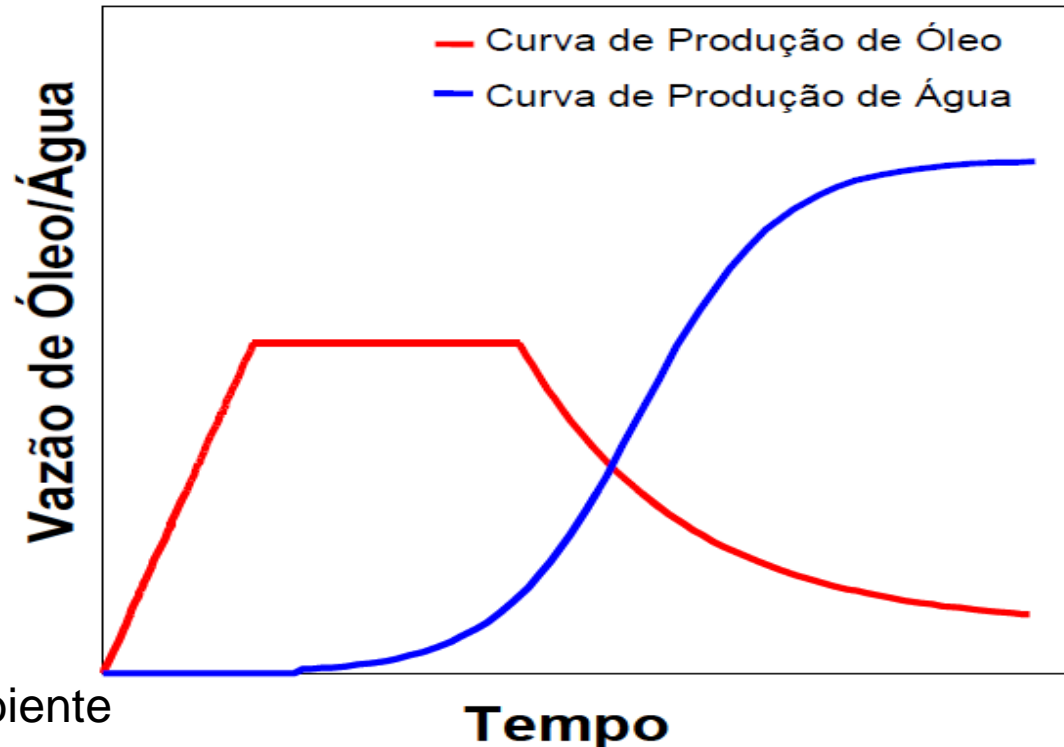


Figura 1. Curva típica de produção de Óleo e Água (CEPEMAR, 2004).

1. Introdução



1.3. Importância

- **Regulamentação: Conselho Nacional do Meio Ambiente:**
 - **Resolução CONAMA nº393 de 2007:**

“Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências.”
 - **Principal:**
 - Estabelece limite padrão para descarte: teor de óleos e graxas
 - Concentração Média mensal de 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L.
 - Define parâmetros de monitoramento semestral da água produzida a ser descartada das plataformas:
 - Compostos inorgânicos: arsênio, bário, cádmio, *cromo*, cobre, *ferro*, mercúrio, *mangânês*, *níquel*, chumbo, *vanádio*, zinco.

1. Introdução



1.4. Determinação de elementos traço em AP

- **Obstáculos:** Matriz salina e alta carga orgânica
- **Técnicas para redução da interferência da matriz:**
 - **Grandes diluições:**
 - Fator variando de 300 a 5000 vezes (BRANDÃO, 2012);
 - **Pré-concentração por extração em ponto nuvem:**
 - Complexante e Surfactantes (BEZERRA, 2007);
 - **Uso de resinas:**
 - Para eliminação de matriz e pré-concentração (FREIRE, 2012).

2. Objetivo



- Propor um procedimento analítico para determinar a concentração de Cromo (Cr), Cobalto (Co), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Níquel (Ni), Selênio (Se), e Vanádio (V) em amostras de água produzida de petróleo utilizando a técnica espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) após mineralização ácida da amostra por radiação de micro-ondas.

3. Parte experimental



3.1. Materiais e Métodos

- **Amostras de Água Produzida (AP):** Fornecidas pelo LabPetro/NCQP
 - Origem: provenientes de poços de produção de petróleo do ES

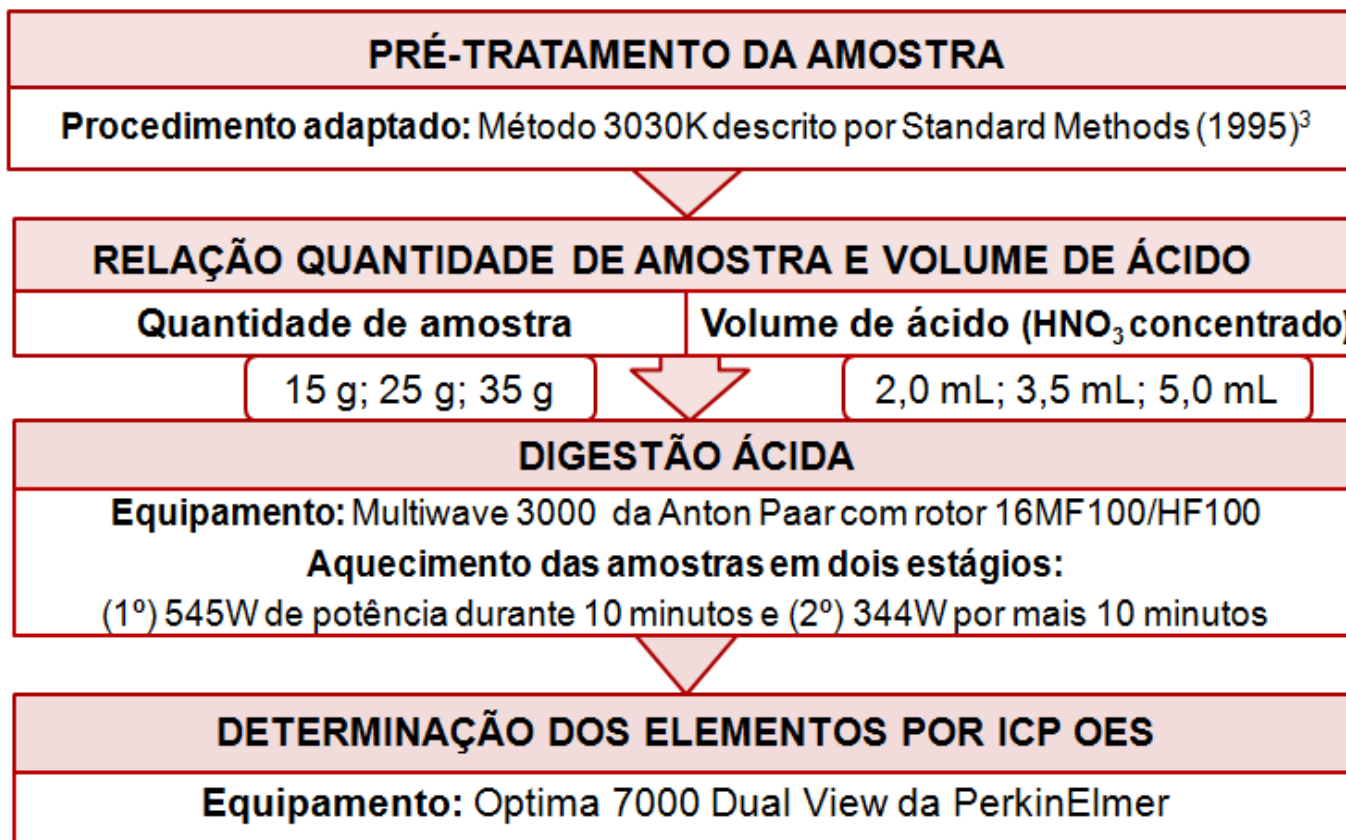


Figura 2. Esquema do método proposto

4. Resultados e discussão



- **Salinidade das amostras nas diferentes condições:**
 - Verificar a necessidade de equiparação de matriz na curva de calibração do equipamento de ICP OES
 - Determinação da concentração de sal: Método de Mohr (titulação volumétrica)

Tabela 2. Teor salino em permilagem (Salinidade, ‰) nas amostras

Experimento	Quantidade de amostra		
	15 g	25 g	35 g
01	8,02	9,10	43,3
02	3,85	5,62	13,09

- Uso de curva analítica de calibração aquosa com 10‰ de salinidade;
- Química Verde: massa de amostra = 15g.

4. Resultados e discussão



- **Características de Desempenho do Procedimento:**

- **Limites de Detecção (LD) e Quantificação (LQ):**

- Apropriados: Baixos valores de LD → Detecta menores concentrações

Tabela 5. LD e LQ para os elementos na curva de 10 ‰ de salinidade

Parâmetro	Elementos						
	Cr	Co	Fe	Mn	Ni	Se	V
LD ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	5,5	3,55	2, 9	0,6	5,3	19,3	5,6
LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	18,3	11,7	9,6	2,1	17,6	64,3	18,8

- **Exatidão: Estudo da Recuperação (%):**

- Ausência de Material de Referência Certificado (MRC) no LabPetro;

- **Procedimento com boa exatidão:**

- Mínimo de 93,3 % e máximo de 114 %
- Adequados: Entre 80-120%, próximos de 100%.

4. Resultados e discussão



- **Aplicação do Procedimento Estabelecido em Diferentes Amostras:**

Tabela 6. Concentração dos elementos nas amostras digeridas

Concentração do elementos ($\mu\text{g.L}^{-1}$)							
Amostras	Cr	Co	Fe	Mn	Ni	Se	V
1	153,8	148,7	1265	328,0	148,3	160,5	178,9
2	163,0	156,0	1277,3	328,3	155,1	149,6	184,8
3	158,7	151,1	312,1	122,9	141,1	170,2	191,9
4	163,5	158,7	411,6	165,9	152,0	158,2	209,4

5. Conclusão



- **O sistema apropriado para análise é composto por:**
15 g de amostra e 2,0 mL de HNO_3 e Curva de calibração salina a 10‰
- **Propriedades do procedimento proposto:**
Boa sensibilidade e Baixos valores de LD;
Boa exatidão (Recuperação próxima de 100%);
Eficiente, rápido, simples e compacto.
- Caracterizar, em termos de elementos traço, amostras de água produzida;
- Avaliar e classificar este importante efluente quanto ao descarte e tratamentos apropriados.

6. Referências Bibliográficas

- TEIXEIRA, H. M. F. **Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo.** 2007. 234f. Tese de Doutorado – Programa de Pós Graduação em Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- CEPEMAR Serviços de Consultoria em Meio Ambiente Ltda. Relatório de Impacto Ambiental da Atividade de produção e escoamento de óleo e gás do campo de Jubarte, Bacia de Campos. PETROBRAS – PETRÓLEO BRASILEIRO S.A, 2004
- CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE (CONAMA). Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Resolução n. 393, de 08 de agosto de 2007. **Lex:** DOU nº 153, de 9 de agosto de 2007, Seção 1, páginas 72-73.
- BRANDÃO, H. M. P. **Determinação de elementos traço em petróleos e em águas de produção por espectrometria de absorção atômica.** 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas. 2012.
- APHA/AWWA/WEF. Preliminary treatment (3030)/Microwave-assisted digestion. In: **Standard methods for the examination of water and wastewater.** 19th ed. - Washington, D.C.: APHA, 1995. 1 v. p. 3-8.
- Esteves, F. A. 1988. **Fundamentos de Limnologia.** Rio de Janeiro: Interciência / FINEP. 575 p.
- SKOOG, Douglas A; WEST, Donald M. HOLLER, F. James. CROUCH, Stanley R. **Fundamentos de química analítica.** Tradução da 8. ed. norte-americana. Tradução: Marco Tadeu Grassi. Revisão técnica: Celio Pasquini. São Paulo: Cengage Learning, 2006. 1 v.
- SAINT'PIERRE, T. D.; DIAS, L. F; POZEBON, D.; AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.** p. 1991–2001. 2002

6. Referências Bibliográficas

- FREITAS, D. R. de. **Uso de Processos Oxidativos Avançados para Fotodegradação de Componentes do Petróleo em Águas de Alta Salinidade**. 2012. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas. 2012.
- BEZERRA, M. A.; MAEDA, S. M. do N.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. de F. B. de.; SANTELLI, R. E. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**. v. 62, ed 9, p. 985–991, 2007.
- FREIRE, A. S., SANTELLI, R. E. Trace elements determination in high salinity petroleum produced formation water by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after matrix separation using Chelex-100® resin. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 71–72, p. 92–97. 2012
- NEFF, Jerry M. Produced Water. In: NEFF, Jerry M. **Bioaccumulation in Marine Organisms: Effects of Contaminants from Oil Well Produced Water**. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 2002. p. 1-35.
- MOTTA, A.R.P.; BORGES, C.P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K.P; ARAUJO, P.M.; BRANCO, L.P.N. **Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo nos processos de separação por membranas: revisão**. Engenharia Sanitária e Ambiental, 18 (1), jan/mar 2013: pp 15-26.

Agradecimentos:



Agradecimentos:

Equipe LEA
(Lab. Espectrometria Atômica)



Muito obrigada pela atenção!